

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-209830

(43)Date of publication of application : 12.08.1997

(51)Int.Cl.

F02F 3/26

B01D 53/86

B01D 53/94

F16J 1/01

(21)Application number : 08-020758

(71)Applicant : HINO MOTORS LTD

(22)Date of filing : 07.02.1996

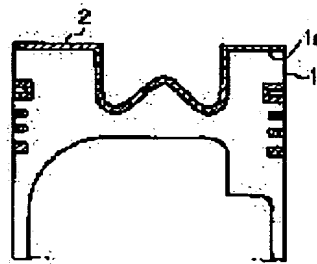
(72)Inventor : HOSOYA MITSURU

(54) PISTON FOR DIESEL ENGINE AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce a pollutant in exhaust gas down to a demanded level by a simple facility.

SOLUTION: It is manufactured through a carrier layer forming process to form a carrier layer consisting of porous ceramics by flame coating the ceramics by using a ceramics mixture with ceramics powder as its main component on a surface of a combustion wall 19 of a metallic piston 1 and a catalyst layer forming process to form a catalyst layer 2 carrying noble metal as a catalyst component by drying and sintering a carrier layer after impregnating it with a noble metal compound. It is favourable that the noble metal compound is $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (chloroplatinic acid), $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (palladium nitrate), $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ (rhodium nitrate), $\text{Ru}(\text{NO}_3)_2$ ruthenium nitrate or IrCl_2 (iridium chloride), and it is favourable that the ceramics mixture contains a hole forming agent at a proportion of 2-5 volume % to ceramics powder.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-209830

(43) 公開日 平成9年(1997)8月12日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
F 0 2 F 3/26			F 0 2 F 3/26	D
B 0 1 D 53/86	Z A B		F 1 6 J 1/01	
53/94			B 0 1 D 53/36	Z A B
F 1 6 J 1/01				1 0 3 Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-20758

(22) 出願日 平成8年(1996)2月7日

(71) 出願人 000005463

日野自動車工業株式会社

東京都日野市日野台3丁目1番地1

(72) 発明者 細谷 満

東京都日野市日野台3丁目1番地1 日野

自動車工業株式会社日野工場内

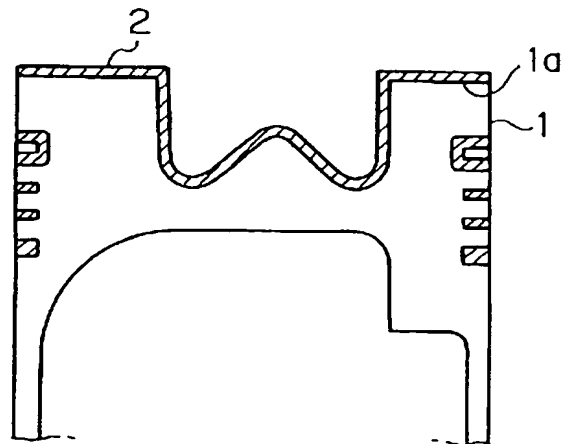
(74) 代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

(54) 【発明の名称】 ディーゼルエンジン用のピストンとその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 簡易な設備で要求されているレベルまで排気ガス中の汚染物質を低減させることができるディーゼルエンジン用のピストンの提供。

【解決手段】 金属製のピストンの燃焼壁の表面に、セラミックスの粉末を主成分とするセラミックス混合物を用いてセラミックスを溶射被覆し、多孔質のセラミックスからなる担体層を形成する担体層形成工程と、形成された担体層に貴金属化合物を含浸させた後、乾燥し、焼成して貴金属を触媒成分として担持させた触媒層を形成する触媒層形成工程とにより製造する。上記貴金属化合物は、 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (塩化白金酸)、Pd (NO_3)₂ (硝酸パラジウム)、Rh (NO_3)₃ (硝酸ロジウム)、Ru (NO_3)₂ (硝酸ルテニウム) 又は Ir Cl₂ (塩化イリジウム) であるのが好ましく、また、上記セラミックス混合物は、空孔形成剤を上記のセラミックスの粉末に対して2~5体積%の割合で含有するのが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ディーゼルエンジン内部に配されるディーゼルエンジン用のピストンにおいて、

上記ピストンの燃焼室壁は、表面に触媒層を有しており、

上記触媒層は、多孔質のセラミックスからなり、多数の空孔を有する担体と、該担体の該空孔内に担持された貴金属元素とからなることを特徴とするディーゼルエンジン用のピストン。

【請求項2】 上記セラミックスは、アルミナ (Al_2O_3)、ジルコニア (ZrO_2)、セリア (CeO_2)、チタニア (TiO_2)、炭化珪素 (SiC)、窒化珪素 (Si_3N_4)、窒化硼素 (BN) 又は硼化チタン (TiB_2) であることを特徴とする請求項1記載のディーゼルエンジン用のピストン。

【請求項3】 上記貴金属元素は、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、金又は銀であり、該貴金属元素の担持量は、上記担体100重量部に対して0.1～10重量部であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載のディーゼルエンジン用のピストン。

【請求項4】 請求項1記載のディーゼルエンジン用のピストンの製造方法であって、金属製のピストンの燃焼壁の表面に、セラミックスの粉末を主成分とするセラミックス混合物を用いてセラミックスを溶射被覆し、多孔質のセラミックスからなる担体層を形成する担体層形成工程と、形成された担体層に貴金属化合物を含浸させた後、乾燥し、焼成して貴金属を触媒成分として担持させた触媒層を形成する触媒層形成工程とを含むことを特徴とするディーゼルエンジン用のピストンの製造方法。

【請求項5】 上記貴金属化合物は、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (塩化白金酸)、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (硝酸パラジウム)、 $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ (硝酸ロジウム)、 $\text{Ru}(\text{NO}_3)_2$ (硝酸ルテニウム)、 HAuCl_4 (塩化金酸)、 AgNO_3 (硝酸銀) 又は IrCl_2 (塩化イリジウム) であることを特徴とする請求項4記載のディーゼルエンジン用のピストンの製造方法。

【請求項6】 上記セラミックス混合物は、空孔形成剤を上記のセラミックスの粉末に対して2～5体積%の割合で含有していることを特徴とする請求項4又は5に記載のディーゼルエンジン用のピストンの製造方法。

【請求項7】 上記触媒層形成工程は、担体層の形成されたピストン本体を上記貴金属化合物の水溶液に浸漬した後、大気中で100～150℃で5～10時間低温乾燥し、更に450～500℃で3～5時間水素雰囲気又は炭化水素と酸素との混合雰囲気中で焼成することにより行うことを特徴とする請求項4乃至6のいずれか1項に記載のディーゼルエンジン用のピストンの製造方法。

【請求項8】 上記炭化水素が、プロピレン (C_3H_6)、プロパン (C_3H_8)、ブテン (C_4H_8) 又はブタン (C_4H_{10}) であることを特徴とする請求項7記載のディーゼルエンジン用のピストンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ディーゼルエンジンの燃焼時に発生する排ガス中に含まれる窒素酸化物 (NO_x)、一酸化炭素 (CO)、炭化水素 (HC) を燃焼室内で低減させることができるディーゼルエンジン用のピストン及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 エンジンの排気ガスを浄化する技術は、触媒材料、触媒装置、部品など、従来より種々提案されているが、従来提案されている技術には、一つの材料、装置、部品で、排気ガス中に含まれる窒素酸化物 (NO_x)、一酸化炭素 (CO)、炭化水素 (HC) 等の汚染物質を目標値まで低減させることができるものではなかった。

【0003】 即ち、従来提案されている技術は、排気ガスの発生する燃焼室から大気に放出されるまでの各部位に複数の触媒若しくは触媒装置を設置して所定の排気ガス水準にまで浄化するものであり、未だ、簡易な装置で要求されているレベルまで排気ガス中の汚染物質を低減させる技術は提案されていないのが現状である。

【0004】 一方、従来提案されている排気ガス浄化のための触媒は、燃料が燃焼してエンジン本体から排出された後、大気中に放出するまでの間に排気ガスを浄化するものが多く、エンジンの燃焼室内で排気ガスの浄化を行うものは提案されていない。実開昭56-94836には、ピストン本体に触媒機能を付与することが提案されているが、この提案は、燃焼または未燃焼ガスの酸化促進及び燃焼機関の短縮、着火性を良くして燃費、排気ガス色を改善するもので、排気ガス中の汚染物質を除去することを目的とするものではなく、排気ガスを目的値まで浄化できるものではなかった。

【0005】 従って、本発明の目的は、簡易な設備で要求されているレベルまで排気ガス中の汚染物質を低減させることができるディーゼルエンジン用のピストン及びその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記の課題を解消すべく鋭意検討した結果、ピストンの燃焼室壁に触媒層を設けたピストンが、上記目的を達成しうることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0007】 即ち、本発明は、ディーゼルエンジン用のピストンにおいて、上記ピストンの燃焼室壁が表面に触媒層を有しており、上記触媒層は、多孔質のセラミックスからなり、多数の空孔を有する担体と、該担体の該空孔内に担持された貴金属元素とからなることを特徴とするディーゼルエンジン用のピストンを提供するものであ

る。

【0008】また、本発明は、上記セラミックスが、アルミナ (Al_2O_3)、ジルコニア (ZrO_2)、セリア (CeO_2)、チタニア (TiO_2)、炭化珪素 (SiC)、窒化珪素 (Si_3N_4)、窒化硼素 (BN) 又は硼化チタン (TiB_2) である上記のディーゼルエンジン用のピストンを提供するものである。

【0009】また、本発明は、上記貴金属元素が、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、金又は銀であり、該貴金属元素の担持量は、上記担体 10 00 重量部に対して 0.1 ~ 10 重量部である上記のディーゼルエンジン用のピストンを提供するものである。

【0010】また、本発明は、上記のディーゼルエンジン用のピストンの好ましい製造方法であって、金属製のピストン本体における燃焼室壁の表面に、セラミックスの粉末を主成分とするセラミックス混合物を用いてセラミックスを溶射被覆し、多孔質のセラミックスからなる担体層を形成する担体層形成工程と、形成された担体層に貴金属化合物を含浸させた後、乾燥し、焼成して触媒層を形成する触媒層形成工程とを含むことを特徴とする 20 ディーゼルエンジン用のピストンの製造方法を提供するものである。

【0011】また、本発明は、上記貴金属化合物が、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (塩化白金酸)、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (硝酸パラジウム)、 $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ (硝酸ロジウム)、 $\text{Ru}(\text{NO}_3)_2$ (硝酸ルテニウム)、 IrCl_2 (塩化イリジウム)、 HAuCl_4 (塩化金酸) 又は AgNO_3 (硝酸銀) である上記のディーゼルエンジン用のピストンの製造方法を提供するものである。

【0012】また、本発明は、上記セラミックス混合物が、空孔形成剤を上記のセラミックスの粉末に対して 2 ~ 5 体積%の割合で含有している上記のディーゼルエンジン用のピストンの製造方法を提供するものである。

【0013】また、本発明は、上記触媒層形成工程は、担体層の形成されたピストン本体を上記貴金属化合物の水溶液に浸漬した後、大気中で 100 ~ 150℃ で 5 ~ 10 時間低温乾燥し、更に 450 ~ 500℃ で 3 ~ 5 時間水素雰囲気又は炭化水素と酸素との混合雰囲気中で焼成することにより行う上記のディーゼルエンジン用のピストンの製造方法を提供するものである。

【0014】なお、上記炭化水素は、プロピレン (C_3H_6)、プロパン (C_3H_8)、ブテン (C_4H_8) 又はブタン (C_4H_{10}) であるのが好ましい。

【0015】

【発明の実施の態様】以下、本発明のディーゼルエンジン用のピストンについて、図面を参照して更に詳細に説明する。

【0016】ここで、図1は、本発明のピストンの1形態を示す概略図であり、該ピストンは、その燃焼室壁の全表面にわたって触媒層が設けられていることを特徴と 50

するものであり、図2は、本発明のピストンの別の形態を示す概略図であり、該ピストンは、その燃焼室壁の一部の表面にわたって触媒層が設けられていることを特徴とするものである。

【0017】図3は、図1及び2に示すピストンに設けられた触媒層を拡大した状態を示す概略図である。

【0018】図1及び2に示すピストン1の本体は、燃焼室壁 1a を有する、ディーゼルエンジン内部に配されるディーゼルエンジン用のピストンであり、このような構成は、従来公知のピストンと同じである。

【0019】而して、本形態のピストン1は、図1及び図2に示すように、燃焼室壁 1a が、その表面に触媒層 2 を有しており、触媒層 2 は、多孔質のセラミックスからなり、多数の空孔 5 を有する担体 3 と、担体 3 の空孔 5 内に担持された貴金属元素 4 とからなる。

【0020】触媒層 2 は、多数の多孔質のセラミックスの粒子 3a が集合して形成された担体 3 における各セラミックスの粒子 3a 間に生じている空孔 5 内に、貴金属元素 4 が担持されて形成されている。粒子 3a を形成する上記の多孔質のセラミックスとしては、アルミナ (Al_2O_3)、ジルコニア (ZrO_2)、セリア (CeO_2)、チタニア (TiO_2)、シリカ (SiO_2)、マグネシア (MgO)、炭化珪素 (SiC)、窒化珪素 (Si_3N_4)、窒化硼素 (BN)、硼化チタン (TiB_2) などの耐熱性があり微細分散貴金属粒子用の担体として十分な強度を有するものが使用することができるが、アルミナが、熱安定性や高いことや表面積が大きいことから好ましい。なお、使用に際しては、単独若しくは混合物として使用することができる。

【0021】また、空孔 5 の大きさは、5 ~ 30 μm であるのが好ましく、また、触媒層 2 における空孔率は、15 ~ 25 体積%であるのが好ましい。

【0022】また、空孔 5 内に担持される貴金属元素 4 としては、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、金、銀等が挙げられ、使用に際しては単独若しくは混合物として用いることができる。

【0023】また、貴金属元素 4 の担持量は、100 重量部の担体 3 に対して 0.1 ~ 10 重量部であるのが好ましく、0.2 ~ 20 重量部であるのが更に好ましい。該担持量が 0.1 重量部未満であると炭化水素の燃焼活性の効果が不十分で、10 重量部を超えると効果は飽和状態となり貴金属の添加による効果は少ないので、上記範囲内とするのが好ましい。

【0024】また、触媒層 2 の厚さは、20 ~ 200 μm であるのが好ましい。

【0025】更に、図1に記載のピストンは、シリンダが平面でピストン頭部に特殊な形状の凹みが設けられている直接噴射式の燃焼室であるが、これに限定されことなく、主燃焼室の他に予燃焼室と称する小部屋が取り付けられ、予燃焼室内に噴射された燃料の一部が燃焼し

て高温高压のガスを発生し、その圧力によって主燃焼室に噴孔を通じて未燃焼燃料が噴出し、微粒化すると同時に主燃焼室内の空気と混合して完全燃焼する、予燃焼室式や、圧縮工程中、渦流室に空気が流入することによって強い渦流を生ずるようにし、そこに燃料を噴射して空気と混合し着火させ、主燃焼室に噴出させる、渦流式に用いるピストンにも、本発明のピストンが適用できる。

【0026】次いで、本発明のピストンの好ましい製造方法について説明する。

【0027】本発明のディーゼルエンジン用のピストン10の製造方法は、通常ピストンの形成材料として用いられる金属製のピストン本体の燃焼室壁の表面に、セラミックスの粉末を主成分とするセラミックス混合物を用いてセラミックスを溶射被覆し、多孔質のセラミックスからなる担体層を形成する担体層形成工程と、形成された担体層に貴金属化合物を含浸させた後、乾燥し、焼成して触媒層を形成する触媒層形成工程とを含むことを特徴とする方法である。

【0028】上記担体層形成工程において用いられる上記セラミックス混合物は、空孔形成剤を上記のセラミックス20の粉末に対して2～5体積%の割合で含有しているのが好ましい。溶射皮膜は、熔融又はそれに近い状態の粒子の積層によって形成されているため、該皮膜内には空孔が多数できるが、該空孔形成剤を添加することにより、セラミック体の孔径を担体として上首尾に調整できる。

【0029】該空孔形成剤としては、発泡ウレタン、ポリビニールアルコール粉末、カーボン粉末等が挙げられる。

【0030】上記セラミックス混合物における上記の空30孔形成剤の含有割合が、2体積%未満であると、細孔容積が小さくなり、細孔内へのガス拡散量が減るため効果が少なくなり、一方、5体積%を超えると、細孔容積が大きくなり、溶射皮膜の強度が低下する。従って、上記範囲内とするのが好ましい。また、粒径が1～20 μ mのものを使用するのが好ましい。

【0031】上記のセラミックスの粉末は、上述したピストンの形態において説明したセラミックスの粉末と同じである。また、粉末の粒径は、1～20 μ mが好ましい。

【0032】溶射方法は、大別すると、アセチレン、プロパンなどの燃料ガスと酸素ガスとの燃焼エネルギーを利用するガス式溶射と、アーク、プラズマなどの電気エネルギーを利用する電気式溶射があるが、本発明では、溶射材がセラミックスのため、好ましい溶射方法は、ガス式溶射方法では、燃焼炎中にセラミックすの微粉末を焼結した棒を溶射材として用いる溶棒式フレーム溶射や、燃焼炎中に粉末材料を送給しこれを熔融しつつ飛行させる粉末式フレーム溶射が好ましい。また、電気式溶射方法では、超高温、高速流のプラズマジェット中に溶

射材料粉末を送り込み、これを溶融させつつ加速及び飛行させるプラズマ溶射が好ましい。

【0033】上記担体層形成工程において形成される上記担体層は、上記のセラミックスの粒子が集合して上記の空孔が形成された状態の層である。

【0034】上記触媒層形成工程において用いられる上記貴金属化合物は、水溶液を形成する無機塩、有機塩、金属酸またはその塩、特に、塩化物、硝酸塩、塩化金属酸及び各種金属錯体である。好ましい貴金属化合物としては、 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (塩化白金酸)、 $Pd(NO_3)_2$ (硝酸パラジウム)、 $Rh(NO_3)_3$ (硝酸ロジウム)、 $Ru(NO_3)_3$ (硝酸ルテニウム)、 $IrCl_3$ (塩化イリジウム)、 $HAuCl_4$ (塩化金酸)、 $AgNO_3$ (硝酸銀) 等が挙げられ、使用に際しては単独若しくは混合物として用いられる。

【0035】そして、上記触媒層形成工程は、燃焼室壁の表面上に担体層の形成されたピストン本体を上記貴金属化合物の水溶液に浸漬した後、引き上げ、大気中で好ましくは100～150℃で、好ましくは5～10時間低温乾燥し、更に、好ましくは450～500℃で、好ましくは3～5時間、水素雰囲気又はそれと炭化水素と酸素との混合雰囲気中で焼成することにより行うのが好ましい。なお、炭化水素と酸素との混合雰囲気中の酸素の濃度は5～10%であり、プロピレン以外の炭化水素が2000～8000ppmでプロピレンが残部であるのが好ましい。

【0036】水素雰囲気は短時間に貴金属化合物を貴金属粒子まで還元したい場合に用いるのが好ましい。

【0037】また、上記炭化水素としては、プロピレン(C_3H_6)、プロパン(C_3H_8)、ブテン(C_4H_8)、ブタン(C_4H_{10})等が挙げられ、使用に際しては単独若しくは混合物として用いることができる。

【0038】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0039】〔実施例1〕

(担体層形成工程) アルミニウム合金：AC8A材(JIS-Z-5202)を铸造してなるピストン本体の燃焼室壁上に全面にわたって、平均粒径が10 μ mのアルミナ(Al_2O_3)の粒子と該アルミナの粒子に対して2体積%の割合で配合された空孔形成剤としての、平均粒径が10 μ mの発泡ウレタンとからなるセラミックス混合物を、ガス溶射方法を利用して、酸素-アセチレン混合ガスを用いて、溶射被覆して、セラミックスの粒子が集合して空孔が形成された担体層を形成した。得られた担体層は、空孔率は20%であり、厚さは50 μ mであった。

【0040】(触媒層形成工程) 次いで、上記担体層が燃焼室壁上に形成されたピストン本体を、濃度0.5モ

ル/1の塩化白金酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)の水溶液に5時間浸漬し引上げ、セラミックスの粒子100重量部に対して2重量部の塩化白金酸を担持させた後、150℃で7時間乾燥させ、その後炭化水素と酸素との混合雰囲気下(プロピレン以外の炭化水素:2500ppm、酸素:10%、プロピレン残部)で、450℃で3時間焼成して貴金属粒子として白金(pt)を担持させて、図1に示す触媒層2が形成されてなるピストン1を得た。

【0041】〔実施例2〕

(担体層形成工程) アルミニウム合金:AC8A材(JIS-Z-5202)を鋳造してなるピストン本体の燃焼室壁上に全面にわたって、ジルコニア(ZrO_2)の粒子と該ジルコニアの粒子に対して5体積%の割合で配合された空孔形成剤としての発泡ウレタンとからなるセラミックス混合物を、酸素-アセチレン混合ガスの炎を用いて、溶射被覆して、セラミックスの粒子が集合して空孔が形成された担体層を形成した。得られた担体層は、空孔率は15%であり、厚さは60 μm であった。

【0042】(触媒層形成工程) 次いで、上記担体層が形成されたピストン本体を、濃度0.1モル/1の硝酸ロジウム $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ の水溶液に浸漬して、セラミックスの粒子100重量部に対して0.5重量部の硝酸ロジウムを担持させた後、100℃で10時間乾燥させ、その後水素ガス雰囲気下で、500℃で3時間焼成して貴金属粒子としてロジウム(Rh)を担持させて、図1に示す触媒層2が形成されてなるピストン1を得た。

【0043】〔比較例〕実施例で作製したピストンと同じ形状のピストンを、アルミニウム合金AC8A材(JIS-Z-5202)で作製した。

【0044】〔試験例〕実施例1及び2並びに比較例で得られたピストンを排気量4リットルの「NAエンジン」に配して、下記の条件で運転して、排気ガス中の汚

染物質量を測定した。その結果を、図4に示す。

【0045】〔運転条件〕

使用燃料:JIS0.2% S

回転数:1000rpm

負荷:1/8~8/8負荷

【0046】図3に示す結果から明らかなように、本発明のピストンは、比較例のピストンに比して、炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)共に低減しており、排気ガスの浄化作用に優れたものであることが判る。

10 【0047】

【発明の効果】本発明のピストンは、簡易な設備で要求されているレベルまで排気ガス中の汚染物質を低減させることができるものである。

【0048】また、本発明のディーゼルエンジン用のピストンの製造方法によれば、容易に本発明のピストンを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のピストンの1形態を示す概略図である。

20 【図2】本発明のピストンの別の形態を示す概略図である。

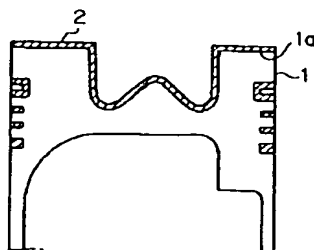
【図3】図1及び2に示すピストンにおける触媒層を拡大して示す拡大図である。

【図4】実施例及び比較例で得られたピストンの試験結果を示すチャートである。

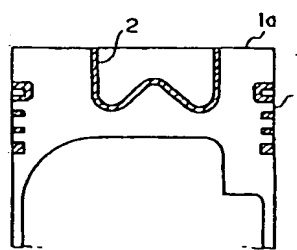
【符号の説明】

- 1 ピストン
- 1a 燃焼室壁
- 2 触媒層
- 3 担体
- 4 貴金属元素
- 5 空孔

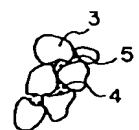
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

